

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **58-011581**

(43)Date of publication of application : **22.01.1983**

(51)Int.Cl.

C09K 5/00

(21)Application number : **56-108669**

(71)Applicant : **KURARAY CO LTD**

(22)Date of filing : **10.07.1981**

(72)Inventor : **YOSHIOKA YOSHIHIRO
HARIMA HIROSHI**

(54) **HEAT ELEMENT COMPOSITION**

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition having improved long-term storage stability, capable of generating heat for a long time, obtained by adding a highly water- absorbing resin which is prepared by crosslinking an alkali metal salt of a specific maleic acid copolymer with a polyfunctional amine to metal powder, a reaction auxiliary, water, etc.

CONSTITUTION: Metal powder (preferably iron powder), a reaction auxiliary (preferably sodium chloride, etc. containing a monovalent metal), water, etc. are blended with (preferably 5W30pts.wt. calculated as absolute dry state based on 100pts.wt. metal powder) highly water-absorbing resin (having a water absorption magnification of preferably 50W800) which is obtained by crosslinking an alkali metal salt or ammonium salt of a maleic acid copolymer comprising monomers consisting of an α -olefin (preferably isobutylene, etc.) and/or a vinyl compound (preferably styrene, etc.) and maleic anhydride with a polyfunctional amine (e.g., ethylenediamine, etc.), to give the desired composition. ≥ 40 mol% carboxyl group of the highly water-absorbing resin is preferably converted into an alkali metal salt or ammonium salt.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—11581

⑬ Int. Cl.³
C 09 K 5/00

識別記号

庁内整理番号
2104—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)1月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 発熱体組成物

⑯ 発明者 針間浩

茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑰ 特 願 昭56—108669

⑰ 出 願 人 株式会社クラレ

⑱ 出 願 昭56(1981)7月10日

倉敷市酒津1621番地

⑲ 発 明 者 吉岡義紘

⑲ 代 理 人 弁理士 本多堅

茨城県鹿島郡波崎町太田98

明 細 書

1. 発明の名称

発熱体組成物

2. 特許請求の範囲

金属粉、反応助剤および水を主成分とし、酸素の存在下に発熱する発熱体組成物において、α-オレフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の単量体と無水マレイン酸とからなるマレイン酸共重合体のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩を、多価アミンを用いて架橋して得られる高吸水性樹脂を添加したことを特徴とする発熱体組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、金属粉、反応助剤および水を主成分とし、酸素の存在下で発熱する発熱体組成物に関する。

鉄粉などの金属粉と金属塩化物などの反応助剤を有効成分とし、水と酸素の存在下に発熱する組成物は、発熱が穏やかなことと、発熱を長時間持続し、しかも発火する危険がないことから、近年

カイロとして用いられるようになってきた。このような組成物は、(1)例えば、鉄、亜鉛、アルミニウム、銅などの金属粉、(2)例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一鉄、臭化第二鉄、臭化第一銅、臭化第二銅などの金属ハロゲン化合物や、硫酸第二鉄、硫酸マグネシウムなどの金属硫酸塩のような反応助剤および(3)水の他に、(4)水の保持、保温、増量などの目的で、活性炭、木粉、シリカゲル、ウレタンフォームなどの高分子発泡体、アルミナ、砂、パーライト、バーミキュライトなどを含む混合物で構成される。このような組成物が通気性の袋に入れられ、さらにそれが空気不透過性フィルムで包装される。使用時に、空気不透過性フィルムを取り除いた後に、手でこむなどして、空気中の酸素と組成物とを混合することにより発熱させる。

しかしながら、このような従来のカイロは、水の保持の目的で用いられる活性炭、シリカゲル、

高分子発泡体、アルミナ、バームキュライトなどの保水剤の保水能力が不十分なために、発熱体組成物が発熱するとともに、水の蒸発による放散が急激に進み、長時間にわたって発熱を維持することが極めて困難であつた。このような欠点を改良する方法として、保水剤として吸水性樹脂を添加する技術が、特開昭56-20450および特開昭56-67390に提案されている。ところが、このようにしてつくられたカイロも、長時間貯蔵された後に使用すると、発熱しにくくなるという欠点を有する。

本発明者らは、このような従来技術の欠点を改良すべく鋭意検討した結果、金属粉、反応助剤および水を主成分とし、酸素の存在下に発熱する発熱組成物に、 α -オレフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の単量体と無水マレイン酸とからなるマレイン酸共重合体のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩を、多価アミンを用いて架橋した高吸水性樹脂を添加することにより、長時間貯蔵後も十分に発熱し、

しかも長時間にわたって発熱を維持する発熱体組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

従来から、高吸水性樹脂として、

- (1) でんぷん-ポリ(メタ)アクリロニトリルグラフト共重合体のアルカリ中和物(このような高吸水性樹脂は、例えば特公昭49-43395号公報明細書等に関連のものである)
- (2) でんぷんあるいはセルロース-付加重合性水溶性単量体(無水マレイン酸、アクリル酸)グラフト共重合体のアルカリ中和物の架橋体(このような高吸水性樹脂は、例えば特公昭53-46199号および同53-46200号公報明細書等で用いられているものである。)
- (3) ビニルエステルと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体のケン化物(このような高吸水性樹脂は、例えば特公昭53-37994号公報明細書等の開示の方法によつて製造される。)
- (4) アクリル酸アルカリ金属塩あるいはメタクリル酸アルカリ金属塩から得られる自己架橋型ア

クリル酸アルカリ金属塩重合体(このような高吸水性樹脂は、例えば特開昭53-46389号および特開昭56-26909号公報明細書等の開示の方法によつて製造される。)

- (5) その他(架橋カルボキシメチルセルロース)などが知られている。しかし、本発明者らが、長期貯蔵安定性にすぐれ、しかも長時間にわたって発熱を維持できる発熱体組成物を得るべく鋭意検討した結果、このような目的を達成するためには、使用する高吸水性樹脂は次の条件を満たす必要があり、前述の(1)~(5)の高吸水性樹脂では、不十分であることが明らかとなつた。

- (1) 保水能力が大きい。
- (2) 含水状態で耐久性がすぐれる。(含水状態で、室温~70℃に長時間放置しても液状とならない。)

本発明者らは、 α -オレフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸共重合体のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩

を多価アミンを用いて架橋した高吸水性樹脂が上記の条件を満たすことを見出し、この高吸水性樹脂を使用することにより、長期貯蔵安定性にすぐれ、しかも長時間発熱できる発熱体組成物を完成するに至つた。

本発明において、使用される高吸水性樹脂を構成する α -オレフィンとしては直鎖状または分枝状の炭素数2~12、好ましくは2~8を有する不飽和炭化水素を意味し、その例としてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブチレン、ローペンテン、イソブレン、2-メチル-1-ブテン、ローヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、ジイソブチレン、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、2-メチル-4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-ジメチル-2-ペンテンが挙げられる。

また、ビニル化合物とは、無水マレイン酸と共

重合し得る不飽和化合物をいい、例えば、スチレン、塩化ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、アクリル酸エステル類などである。

これらの単量体は、単独で用いてもよいし、また、2種類以上を組合せて用いてもよい。これらの単量体のうち、エチレン、イソブチレン等のα-オレフィン、スチレンあるいはメチルビニルエーテルがなかんずく、イソブチレン■■■■■が、発熱性および耐久性の点から好ましく用いられる。

α-オレフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸共重合体におけるα-オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との組成比は、生成した共重合体をアルカリ金属またはアンモニアと反応させて得られる反応生成物が水に溶解するものであればどの程度であつても差し支えない。本発明において好ましく用いられるエチレン、イソブチレン、スチレン、

またはメチルビニルエーテル1〜3モル程度、多くの場合は1モル程度である（具体的には交互共重合体である）。

本発明で使用される多価アミンとは、無水マレイン酸共重合体を架橋し得るものであつて、アミノ基を分子内に2個以上有し、水に可溶が部分的に溶解するものである。ここで、多価アミンのアミノ基は、第1級、第2級または第3級アミノ基のいずれであつてもよく、また、これらのアミノ基の1種以上を混合してもつものでもよい。その例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、エトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、または分子量が5000以下のポリエチレンジアミンが挙げられる。

高吸水性樹脂は、何らかの方法でアルカリ金属塩またはアンモニウム塩とされたマレイン酸共重合体と多価アミンを水に溶解または分散した後に、乾燥、熱処理、粉碎することによりつくられる。また、前記マレイン酸共重合体と、アルカリ金属

またはアンモニアを含む化合物を、水に溶解または分散した後に、多価アミンを添加し、乾燥、熱処理、粉碎することによつてつくられる。

本発明において、高吸水性樹脂は、そのカルボキシル基の100モル％がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩になつていない必要はないが、高吸水性樹脂に十分な保水能力を与えるためには、そのカルボキシル基の少なくとも30モル％、より好ましくは40モル％以上をアルカリ金属塩またはアンモニウム塩にする必要がある。

さらに、高吸水性樹脂の吸水性倍率が大き過ぎると、吸水した時にべたつき、金属粉などの他の成分との均一な混合が困難となり、一方、吸水倍率が小さ過ぎると、必要な水分を保持するために多量の高吸水性樹脂を必要とし、その結果、発熱体が嵩高となつて発熱温度が低くなる。従つて、本発明で使用される高吸水性樹脂の吸水倍率は、蒸留水に対して、自重の20〜1000倍のもの、とくに好ましくは50〜800倍のものが好ましく用いられる。なお、本発明において吸水倍率とは、

高吸水性樹脂が吸収した蒸留水の重量を吸水前の該樹脂の重量で除した値をいう。

本発明の発熱体組成物において、高吸水性樹脂の使用量が少ないと、金属粉中に水分を均一に分散させることが困難となつて良好な発熱を得ることができず、一方、その使用量が多過ぎると、発熱体が嵩高となつて発熱温度が低くなるので、高吸水性樹脂の使用量は、金属粉100重量部に対して、飽和状態で1〜50重量部、より好ましくは5〜30重量部である。この場合に、必要ならば、活性炭、木粉、シリカゲル、高分子発泡体、アルミナ、砂、バームキュライト、パーライトなどを併用しても差しつかえない。

本発明に用いられる金属粉は、鉄、亜鉛、アルミニウム、錫などであるが、コストの点から、好ましくは鉄粉が用いられる。また、本発明に用いられる反応助剤は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一鉄、臭化第二鉄、臭化

第一銅、臭化第二銅などであるが、二価以上の金属を含むものは、高吸水性樹脂の吸水倍率を著しく低下させるので、好ましくは一価の金属を含む塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化第一銅、臭化第一銅などが用いられる。

次に参考例、実施例、比較例によつて、本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらに何ら限定されるものではない。

参考例(1)

〔本発明の実施例において使用される高吸水性樹脂の製造〕

約14万の分子量のイソブチレン-無水マレイン酸交互共重合体(クラレイソブレンケミカル特製イソバン-10)154重量部、水酸化ナトリウム64重量部(共重合体のカルボキシル基の80モル%をナトリウム塩にするのに相当する。)および水398重量部を混合して、90℃で6時間加熱攪拌して均一な水溶液を調製した。次いで、分子量約1200のポリエチレンイミン(日本触媒特製ポリエチレンイミンBP-012)を、上記共重合

体の無水マレイン酸に対して0.45モル%に相当する量添加し、十分に混合した後に、アルマイト製バットに流し込み、110℃の熱風乾燥器中で乾燥熱処理し、得られたフィルムを粉碎して60メッシュ金網全通の高吸水性樹脂を得た。この樹脂1gを1gのビーカーに入れ、1000gの蒸留水を添加して2時間放置し、その後その分散液を200メッシュのナイロン布でろ過した。このようにして得られた含水高吸水性樹脂の重量を測定することによつて得られた吸水倍率は約200g/gであつた。

〔比較例において使用される高吸水性樹脂の製造〕
参考例(2)

参考例(1)と同じイソブチレン-無水マレイン酸共重合体154重量部、水酸化ナトリウム64重量部(共重合体のカルボキシル基の80モル%をナトリウム塩にするのに相当する。)および水398重量部を混合して、90℃で2時間加熱攪拌して均一な水溶液を調製した。次いで、エポキシ当量が145であるグリセリンジクリシジルエーテルを

上記共重合体の無水マレイン酸に対して1.72モル%に相当する量(2.5重量部)を添加し、十分に混合した後に、実施例1と同様にして高吸水性樹脂粉末を得た。実施例1と同様にして測定した吸水倍率は約320g/gであつた。

参考例(3)

特公昭53-46199の実施例4の方法に従つて、でんぶん-アクリル酸グラフト系の高吸水性樹脂粉末をつくつた。実施例1と同様に測定した吸水倍率は約220g/gであつた。

参考例(4)

特公昭54-37994の実施例1の方法に従つて、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体系高吸水性樹脂をつくつた。実施例1と同様にして求めた吸水倍率は約600g/gであつた。

参考例(5)

特開昭56-26909の実施例1の方法に従つて、ポリアクリル酸ナトリウム系の高吸水性樹脂をつくつた。実施例1と同様にして求めた吸水倍率は約500g/gであつた。

参考例(6)

参考例(1)~(5)で得られた高吸水性樹脂各1gを水250gと混合し、水分が蒸発しないように密封して室内に放置し、状態の変化を観察した。また高吸水性樹脂各1gと水100gを容器に入れ密封し、70℃の恒温槽中で90日間加熱し、その状態を観察した。これらの結果を第1表に示す。

これらの結果から、マレイン酸共重合体のナトリウム塩を多価アミンで架橋した高吸水性樹脂が他の樹脂に比べて含水状態ですぐれた耐久性を有することが分かる。

第1表

高吸水性樹脂	室温放置	70℃放置
参考例(1)	1年間放置で変化なし	90日後でも変化なし
"(2)	5ヶ月位で部分的に溶解	20時間位で部分的に溶解
"(3)	3~4日でのり状となる	1時間位で部分的に溶解
"(4)	3~4日でゲルの強度低下	"
"(5)	30日位で可なり溶解	"

参考例(7)

参考例(1)～(5)で得られた高吸水性樹脂各1gに水100gを吸収させ、200mlのビーカーに入れて、60℃に調節した乾燥器に放置し、重量変化を測定した。その結果を第2表に示す。この結果から、マレイン酸共重合体のナトリウム塩を多価アミンで架橋した高吸水性樹脂は、他の樹脂に比べて、大きな保水能力を持っていることが分かる。

第2表

高吸水性樹脂	60℃、24時間放置後の水の残存率(%)
参考例(1)	72
"(2)	68
"(3)	56
"(4)	60
"(5)	62
水のみ	51

実施例及び比較例

参考例(1)～(5)でつくった高吸水性樹脂を使って、第3表の配合で混合し発熱体組成物をつくった。

この発熱体組成物を、ポリエチレンでラミネートした不織布で作った袋に充てんした。この袋の両側に針で合計160ヶの穴をあけた。この袋を、80μの厚さのポリエチレンフィルムの袋に入れて密封し、20～30℃の室内に6ヶ月放置した。それからポリエチの袋を破つて取り除き、手でもんだ後に、上下に4枚ずつのタオルで包み、温度を測定した。その結果を第4表にまとめた。この結果から、本発明によれば、長期貯蔵安定性にすぐれ、しかも発熱を長時間維持できる発熱体組成物が得られることが分かる。

第3表

鉄粉	30g
活性炭	5g
高吸水性樹脂	5g
塩化ナトリウム	1.5g
水	25g

第4表

	高吸水性樹脂	発熱の状況
実施例 比較例	参考例(1)で製造したもの	1時間後に65℃となり、その後ぐくわずつ低下し、12時間後に62℃となった。さらに15時間20分後に50℃となった。
	参考例(2)で製造したもの	1時間後に61℃となり、その後ぐくわずつ低下し、11時間後に58℃となった。さらに12時間後に50℃となった。
	参考例(3)	38℃以上に昇温せず。
	"(4)	45℃以上に昇温せず。
	"(5)	50℃以上に昇温せず。